

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 100 268
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 83401457.3

⑤① Int. Cl.³: **C 01 B 33/02**

⑱ Date de dépôt: 13.07.83

③① Priorité: 26.07.82 FR 8212968

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, "Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR)**

④③ Date de publication de la demande: 08.02.84
Bulletin 84/6

⑦② Inventeur: **Boudot, Bernard, 146 Boulevard Diderot, F-75012 Paris (FR)**
Inventeur: **Nataf, Philippe, Tour de Mars A 35 Quai de Grenelle, F-75015 Paris (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **BE DE FR GB IT NL**

⑦④ Mandataire: **Savina, Jacques et al, RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie et Polymères 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

⑤④ **Silicium pur, en poudre dense, et son procédé de préparation.**

⑤⑦ La présente invention concerne en tant que produit nouveau une poudre de silicium de haute pureté caractérisé en ce qu'elle présente une densité supérieure à environ 0,6 et de préférence comprise entre 0,8 et 1,2 et le procédé de préparation dudit produit nouveau.

EP 0 100 268 A1

SILICIUM PUR, EN POUDRE DENSE,
ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne un silicium dense de haute
5 pureté et un procédé de préparation de ce produit.

On sait que l'on peut préparer du silicium de haute pureté
(c'est-à-dire du silicium utilisable pour la production des semi-
conducteurs) en décomposant du silane SiH_4 par élévation de tempé-
rature. Cette décomposition a été spécialement étudiée à une
10 température élevée, c'est-à-dire à température supérieure à 700°C
environ. On obtient alors une poudre fine de silicium pur dont la
densité est très faible (de l'ordre de 0,2) (The Conference Record
of the Fifteenth IEEE photovoltaic specialists conference, 12-15
mai 1981, pages 565 - 568). Par ailleurs, il est connu d'après C.A.
15 Vol. 96 n° 20, 1982, page 135, 164 975e de préparer du silicium
amorphe dont la taille des particules est comprise entre 0,1 et 1
micron par décomposition du silane sur un lit fluide constitué de
particules de silicium. Dans la présente demande, le mot "densité"
doit être entendu comme signifiant "densité apparente" après
20 récupération déterminée en suivant les normes en vigueur pour la
détermination de cette densité apparente.

Il a été trouvé et c'est là l'objet de la présente invention
que, lorsque la décomposition thermique du silane était effectuée à
une température comprise entre 500 et 700°C , de préférence entre
25 500 et 600°C , on obtenait une poudre de silicium non amorphe aux
rayons X ayant une densité supérieure, c'est-à-dire une densité au
moins égale à environ 0,6 et généralement comprise entre 0,6 et
0,8.

La présente invention concerne donc en tant que produit
30 nouveau une poudre de silicium, de haute pureté non amorphe aux
rayons X, caractérisée en ce qu'elle présente une densité
supérieure à environ 0,6 ; elle concerne également un procédé de
préparation dudit produit nouveau, procédé dans lequel ladite
poudre est produite par décomposition thermique d'un silane,
35 caractérisé en ce que ladite décomposition est réalisée à une
température comprise entre 500 et 700°C et, de préférence, comprise
entre 500 et 600°C . Il est à noter que la décomposition est de
préférence effectuée sur un courant gazeux de silane pur.

Il a été trouvé également que l'on pouvait encore améliorer la densité de la poudre obtenue si, réalisant la décomposition thermique du silane dans la gamme des températures mentionnées ci-dessus, la réaction de décomposition thermique était conduite de façon que
5 la phase gazeuse dans le réacteur comporte toujours et en tous points au moins environ 15 %, en volume, de silane. En effet, lorsqu'on opère dans ces conditions, on a trouvé que la décomposition du silane s'effectuait, au moins en partie, sur des grains de silicium préalablement obtenus et que ces grains
10 grossissaient du fait du dépôt progressif du silicium sur leur surface extérieure. Dans ces conditions, on a obtenu de la poudre de silicium dont la densité était comprise entre 0,8 et 1,2.

La présente invention concerne donc également en tant que matériau nouveau un silicium de haute pureté non amorphe aux
15 rayons X, caractérisé en ce qu'il présente une densité comprise entre 0,8 et 1,2 ; elle concerne également un procédé de préparation dudit silicium, caractérisé en ce que les grains de silicium sont obtenus par décomposition du silane à une température comprise entre 500 et 700°C, de préférence entre 500 et 600°C, dans
20 un réacteur dont la phase gazeuse comporte toujours au moins 15 %, en volume, de silane.

Les techniques utilisables pour mettre en oeuvre cette dernière condition expérimentale sont très variées ; on peut, par exemple, opérer dans un réacteur tubulaire alimenté à l'une de ses
25 extrémités par du silane et convenablement chauffé sur au moins une partie de sa longueur, la longueur de la zone chauffée étant choisie de façon qu'au plus 85 % du silane entrant soient décomposés dans ladite zone.

La poudre de silicium de l'invention n'est pas amorphe aux
30 rayons X. Plus précisément, c'est une poudre dont la majorité du silicium est sous forme polycristalline. De plus, la surface spécifique de la poudre est généralement comprise entre 1 et 2 m²/g. Par ailleurs, la poudre est constituée de particules sphériques ou de silicium de diamètre moyen compris entre environ 2
35 et 5 microns et éventuellement agglomérés dans des amas de l'ordre de 50 microns ainsi que le montrent les photographies données aux figures 1 et 2 prises au microscope électronique à balayage.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On utilise un réacteur en acier inoxydable revêtu intérieu-
 rement de quartz ; la longueur de ce réacteur est de 900 mm, son
 diamètre est de 100 mm ; le réacteur est chauffé par un four
 5 tubulaire à résistance sur une longueur d'environ 235 mm ; le
 silane pur est injecté à l'une des extrémités du réacteur, le gaz
 restant et le silicium produit sont récupérés à l'autre extrémité
 du réacteur.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après ; dans
 10 ce tableau, on a indiqué :

- le débit d'entrée du silane (mesuré dans des conditions
 normales) en cm^3/min ,
- la température du four (T),
- le pourcentage de silane restant dans les gaz sortant du
 15 réacteur,
- la densité du silicium récupéré.

	:	:	:	:	:
	:	DEBIT DE SILANE	:	T °C	:
20	:	cm^3/min	:	% SILANE	:
	:	:	:	DENSITE DU	:
	:	:	:	SILICIUM	:
	:	:	:	:	:
	:	600	:	750	:
	:	:	:	5	:
	:	:	:	0,3	:
	:	:	:	:	:
25	:	600	:	550	:
	:	:	:	21	:
	:	:	:	0,75	:
	:	:	:	:	:
	:	1000	:	550	:
	:	:	:	29	:
	:	:	:	1	:
	:	:	:	:	:
	:	1000	:	490	:
	:	:	:	55	:
	:	:	:	0,4	:
30	:	:	:	:	:

EXEMPLE 2

On utilise un réacteur en acier inoxydable ; la longueur
 chauffée de ce réacteur est 1200mm ; son diamètre est 430mm ; le
 silane pur est injecté à l'une des extrémités du réacteur, le gaz
 35 restant et le silicium produit sont récupérés à l'autre extrémité du
 réacteur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- débit d'entrée du silane (mesuré dans des conditions normales) : $4085\text{cm}^3/\text{min}$,
- température du four : 550°C ,
- 5 - pourcentage de silane restant dans les gaz sortant du réacteur : 35%,
- densité du silicium récupéré : 0,80.

EXEMPLE 3

- 10 On utilise un réacteur en quartz ; la longueur chauffée de ce réacteur est 1200mm ; son diamètre est 430mm ; le silane pur est injecté à l'une des extrémités du réacteur, le gaz restant et le silicium produit sont récupérés à l'autre extrémité du réacteur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 15 - débit d'entrée du silane (mesuré dans des conditions normales) : $4085\text{cm}^3/\text{min}$,
- température du four : 600°C ,
- pourcentage de silane restant dans les gaz sortant du réacteur : 30%,
- 20 - densité du silicium récupéré : 0,70.

REVENDEICATIONS

- 1) Poudre de silicium de haute pureté non amorphe aux
5 rayons X caractérisée en ce qu'elle présente une densité supérieure à environ 0,6 et de préférence comprise entre 0,8 et 1,2.
- 2) Procédé pour la préparation de poudre de silicium non amorphe aux rayons X de densité supérieure à 0,6 par décomposition thermique du silane caractérisé en ce que ladite décomposition est
10 réalisée à une température comprise entre 500 et 700°C et de préférence comprise entre 500 et 600°C.
- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réaction de décomposition est conduite de façon à ce que la phase gazeuse dans le réacteur de décomposition comporte toujours et en
15 tout point au moins environ 15 % en volume, de silane.

0100268

1/2



0100268

2/2.



0100268



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 83 40 1457

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	US-A-4 340 574 (L.M. COLEMAN) * Colonne 18, lignes 20-36 *		C 01 B 33/02
D, A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 20, 17 mai 1982, page 135, no. 164975e, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 82 03 710 (MITSUBISHI METAL CORP.) 09-01-1982 ---		
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 64, no. 13, 20 juin 1966, colonne 18927g, Columbus, Ohio, USA J. JERNEJCIC et al.: "Synthesis and thermal decomposition of monosilane" & VESTN. SLOVEN. KEM. DRUSTVA 11(1-4), 19-23, 1964 ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	DE-B-1 216 842 (K.E. HOFFMANN) * Figure 1; colonne 2, lignes 18-22 *		C 01 B 33/00
	--- -/-		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-10-1983	Examineur BREBION J. CH.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0100268

Numéro de la demande

EP 83 40 1457

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)	
D, A	THE CONFERENCE RECORD OF THE FIFTEENTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, 12-15 mai 1981, Kissimmee, Florida, pages 565-568, IEEE, New York, USA J.R. LAY et al.: "Silane pyrolysis in a free-space reactor" * Page 566 bas - page 567 haut: "Silicon powder properties" *			
A	US-A-3 014 791 (W.C. BENZING et al.)			
A	FR-A-1 236 740 (MERCK & CO., INC.)			
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications				
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-10-1983	Examineur BREBION J.CH.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant		